

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

DIALOG(R) File 347:JAPIO
(c) 2000 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

05415315
RECORDING MEDIUM

PUB. NO.: 09-030115 JP 9030115 A]
PUBLISHED: February 04, 1997 (19970204)
INVENTOR(s): MATSUBARA TOSHIYA
YOKOTA NOBUYUKI
APPLICANT(s): ASAHI GLASS CO LTD [000004] (A Japanese Company or
Corporation), JP (Japan)
APPL. NO.: 08-117971 [JP 96117971]
FILED: May 13, 1996 (19960513)
INTL CLASS: [6] B41M-005/00; B32B-009/00; D21H-019/38
JAPIO CLASS: 29.4 (PRECISION INSTRUMENTS -- Business Machines); 14.2
(ORGANIC CHEMISTRY -- High Polymer Molecular Compounds); 15.3
(FIBERS -- Paper & Pulp)
JAPIO KEYWORD: R105 (INFORMATION PROCESSING -- Ink Jet Printers); R125
(CHEMISTRY -- Polycarbonate Resins); R139 (INFORMATION
PROCESSING -- Word Processors)

ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a recording sheet for an ink jet printer good in ink absorbability, showing excellent color forming properties and capable of rapidly absorbing ink.

SOLUTION: A porous layer wherein a pore vol. with a radius of 1-30nm is 0.3-1.2cc/g, a pore vol. with a radius of 10-30nm is 0.2-1.0cc/g, a pore vol. with a radius of 30-100nm is 0.3cc/g or less and boehmite crystals are oriented is provided on a base material.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-30115

(43) 公開日 平成9年(1997)2月4日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/00			B 4 1 M 5/00	B
B 3 2 B 9/00			B 3 2 B 9/00	A
D 2 1 H 19/38			D 2 1 H 1/22	B

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平8-117971	(71) 出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(22) 出願日	平成8年(1996)5月13日	(72) 発明者	松原 俊哉 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平7-114683	(72) 発明者	横田 信行 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
(32) 優先日	平7(1995)5月12日	(74) 代理人	弁理士 泉名 謙治
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 記録媒体

(57) 【要約】

【課題】インクの吸収性が良好で、優れた発色を示し、かつ、インクを速やかに吸収することが可能なインクジェットプリンタ用記録シートを得る。

【解決手段】基材上に、半径1~30nmの細孔容積が0.3~1.2cc/g、半径10~30nmの細孔容積が0.2~1.0cc/g、半径30~100nmの細孔容積が0.3cc/g以下であり、かつ、ペーマイト結晶が配向している多孔質層を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】基材上に、ペーマイトを含有した多孔質層であって、細孔半径1～30nmの細孔容積が0.3～1.2cc/g、細孔半径10～30nmの細孔容積が0.2～1.0cc/g、細孔半径30～100nmの細孔容積が0.3cc/g以下であり、かつ、ペーマイト結晶のb軸が基材表面に対して垂直に配向している多*

【200】面のピーク高さ

ピーク高さ比＝ $\frac{\text{【200】面のピーク高さ}}{\text{【020】面のピーク高さ}}$ ・・・式1

【020】面のピーク高さ

【数2】

配向度＝ $\frac{\text{多孔質層のペーマイトのピーク高さ比}}{\text{無配向ペーマイト粉末のピーク高さ比}}$ ・・・式2

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、記録媒体、特にインクジェット方式のような、色材として染料を用いる印字方式により鮮明な記録のできる記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、オーバーヘッドプロジェクター用のシートなどの少量の印刷物を得るために、パーソナルコンピュータやワードプロセッサを用いて原稿を編集し、プリンタによって印字する方法が広く行われている。そのプリンタとして、フルカラー化が容易なこと、比較的低価格であることからインクジェット方式が普及し始めている。

【0003】この場合の記録媒体としては、多量のインクを充分吸収する必要があるため、無機多孔質粉末や吸水性の樹脂をインク受容層として表面に設けたコート紙やフィルムが開発されている。例えば、インク受容層中に半径4～100nmの細孔を持つ多孔性アルミナキセロゲルを有するインクジェット記録媒体（特開昭60-245588号公報参照）が開発されている。

【0004】さらに、画像の色濃度を向上し、より高品質な画像を得るために、半径10～100nmを有する細孔の全容積が0.1cc/g以下であることを特徴とする、主として擬ペーマイトからなる透明性の高い吸着層を設けた記録シートが開発されている（特開平2-276670号公報参照）。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】前記の半径10～100nmを有する細孔の全容積が0.1cc/g以下の擬ペーマイトからなる吸着層を設けた記録シートは、適切なインクジェットプリンタを用いて適切な環境下で印画することにより高品質のフルカラー画像を得ることができるが、用いるインクジェットプリンタや使用環境によってはインクの吸収速度が不足して、いわゆるビーディングが生じて高品質の画像を得ることができない場合があった。ビーディングとは、記録媒体の表面で液滴どう※50

*孔質層を少なくとも1層有する記録媒体。

【請求項2】X線回折で得られるペーマイトの【020】面と【200】面の反射によるピーク高さ比（式1）をもとに式2で定義される配向度が0.5以下である請求項1の記録媒体。

【数1】

※しが接合してドットがゆがむ現象である。本発明は透明性を損なうことなく、充分な吸収速度を有するインク受容層を有する記録媒体を得ることを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、基材上に、ペーマイトを含有した多孔質層であって、細孔半径1～30nmの細孔容積が0.3～1.2cc/g、細孔半径10～30nmの細孔容積が0.2～1.0cc/g、細孔半径30～100nmの細孔容積が0.3cc/g以下であり、かつ、ペーマイト結晶のb軸が基材表面に対して垂直に配向している多孔質層を少なくとも1層有する記録媒体を提供する。

【0007】ペーマイトは、組成式 $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ （ $n=1 \sim 1.5$ ）で表されるアルミナ水和物の結晶であり、ペーマイトのコロイド状凝集体は擬ペーマイトともよばれる。ペーマイトは、インク吸収性、色素定着などに優れるので、ペーマイトを含有した多孔質層はインク受容層として好適である。特に、インクジェットプリンタに多く用いられる水溶性アニオン系染料に対しては高い吸着性を示すので、本発明の記録媒体はインクジェットプリンタ用記録シートとして好適である。

【0008】

【発明の実施の形態】ペーマイトを含有した多孔質層は、細孔半径が1～30nmの範囲にある細孔の細孔容積が0.3～1.2cc/gであることが必要である。細孔半径が1～30nmの範囲にある細孔容積が0.3cc/g未満である場合はインクの吸収性および色素の定着性が不十分になるので不適当である。この範囲の細孔容積が1.2cc/gを超える場合は、ペーマイトを含有した多孔質層での光の散乱が大きくなり、多孔質層の透明性が損なわれたり、この層に色素が吸着されて形成される像が白っぽくなるので不適当である。細孔半径が1～30nmの範囲にある細孔の細孔容積が0.5～1.2cc/gである場合はさらに好ましい。

【0009】ペーマイトを含有した多孔質層は、細孔半径が10～30nmの範囲にある細孔の細孔容積が0.

2~1.0cc/gであることが必要である。細孔半径が10~30nmの範囲にある細孔容積が0.2cc/g未満である場合はインクの吸収速度が遅くなるので不適当である。この範囲の細孔容積が1.0cc/gを超える場合は、ペーマイトを含有した多孔質層での光の散乱が大きくなり、多孔質層の透明性が損なわれたり、この層に色素が吸着されて形成される像が白っぽくなるので不適当である。細孔半径が10~30nmの範囲にある細孔の細孔容積が0.3~0.5cc/gである場合はさらに好ましい。

【0010】ペーマイトを含有した多孔質層は、細孔半径30~100nmの細孔容積が0.3cc/g以下であることが必要である。細孔半径30~100nmの細孔容積が0.3cc/gを超える場合は、ペーマイトを含有した多孔質層での光の散乱が大きくなり、多孔質層の透明性が損なわれたり、この層に色素が吸着されて形成される像が白っぽくなるので不適当である。細孔半径30nmを超える細孔は、実質的に存在しないことが好ましく、細孔半径30~100nmの細孔容積は0.1cc/g以下である場合はさらに好ましい。

* 20

【200】面のピーク高さ

$$\text{ピーク高さ比} = \frac{\text{【200】面のピーク高さ}}{\text{【020】面のピーク高さ}} \quad \dots \text{式1}$$

【020】面のピーク高さ

【0014】

※ ※【数4】

多孔質層のペーマイトのピーク高さ比

$$\text{配向度} = \frac{\text{多孔質層のペーマイトのピーク高さ比}}{\text{無配向ペーマイト粉末のピーク高さ比}} \quad \dots \text{式2}$$

無配向ペーマイト粉末のピーク高さ比

【0015】配向度の値が1であればペーマイトは無配向である。この値が小さいほど配向の度合いが高く、0であれば完全なb軸配向、すなわちすべてのペーマイト結晶粒子のb軸がシート面に対し垂直であることを示す。ペーマイトの配向度が0.5を超える場合は、ペーマイト層の透明性が不足するので不適当である。ペーマイト層の透明性が不足すると、透明シートの場合にはヘイズが高くなるので好ましくない。本発明の記録媒体ではペーマイト層は色素の担持層となる、基材として紙のように不透明なものを用いたような場合にも、透明性の高い層に色素が担持されている方が、発色が良好で色濃度の高い記録が可能になる。ペーマイトの配向度が0.3以下の場合には、さらに好ましい。

【0016】このように配向したペーマイトを含む多孔質層は、ペーマイトゾルを含む塗工液を塗布し乾燥することにより形成される。これは主としてペーマイト結晶の異方性に起因するもので、ペーマイトゾル塗工液の乾燥過程で、基材上にb軸が垂直になるように配向するものとみられる。ペーマイトゾルにおいてペーマイト結晶粒子が単分散している場合だけでなく、ゾル粒子がある程度二次凝集している場合も同様である。しかし、ペーマイトキセロゲルを粉砕して得られた粉末をバインダとともに基材上に塗布することによって、このように配★50

*【0011】本発明において細孔容積の測定は、窒素吸脱着法によるものである。この方法によると、細孔半径100nmを超える細孔容積については測定できないが、上記ペーマイトを含有した多孔質層は細孔半径100nmを超える細孔も実質的に存在しないことが好ましい。

【0012】ペーマイトを含有した多孔質層において、ペーマイト結晶のb軸は基材表面に対して垂直に配向している必要がある。ペーマイトのb軸がシート面に垂直に配向していない場合は、上記の細孔特性を有している場合においても多孔質層の透明性が損なわれ、基材が透明である場合にはヘイズが高くなるので好ましくない。ここで配向度は、X線回折で得られるペーマイトの【020】面と【200】面の反射によるピークの高さの比(式1)を、記録媒体表面について薄膜X線回折法で測定し、無配向のペーマイト粉末との比較で定義する。すなわち、下記式2のように配向度を定義する。

【0013】

【数3】

★向したペーマイト層を得ることはできない。

【0017】ペーマイトゾルは、上記の細孔容積の多孔質層を形成するものを選択する必要があるが、一般のペーマイトゾルは細孔半径が10~30nmの範囲にある細孔の細孔容積が不足するのでこの細孔容積を大きくする必要がある。たとえばアルコキシドの加水分解法によるペーマイトゾルの場合、従来のペーマイトゾルに比べて加水分解時間を長時間にするなどして結晶一次粒子がより成長したものをを用いるのが好ましい。

【0018】基材としては特に限定されず、種々のものを使用できる。具体的には、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体などのフッ素系樹脂のようなプラスチック類や紙類を好適に使用できる。プラスチック類のフィルムやシートあるいは各種ガラスなどの透明体の他、布、紙、金属等の不透明体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体などのフッ素樹脂フィルムなどの半透明体を適宜用い得る。これらの基材には、ペーマイト多孔質層の接着強度を向上させるなどの目的で、コロナ放電処理や各種アンダーコートを行うこともできる。

【0019】基材として紙などのようにインク吸収性のある材料も使用できるし、ポリエステルフィルムなどの

吸収性のない材料も使用できる。基材とベーマイトを含む多孔質層の中間に、インク吸収性の樹脂層やシリカ質の多孔質層などを設けてもよい。ベーマイトを含む多孔質層の上層にさらに他の層を設けてもよい。

【0020】ベーマイトを含む多孔質層の厚さは、基材のインク吸収特性にも依存するが、1~50 μ mの範囲にあることが好ましい。厚さが1 μ m未満の場合には、インクの吸収性が不足したり発色が不十分となるおそれがあるので好ましくない。厚さが50 μ mを超える場合には、多孔質層の機械的強度が低下したり、記録物の色彩を阻害されるおそれがあるので好ましくない。ベーマイトを含む多孔質層の厚さが5~30 μ mである場合はさらに好ましい。

【0021】ベーマイトを含む多孔質層を記録媒体の最上層に設ける場合は、鮮やかな発色を得る意味で好ましい。記録物の光沢性や耐擦傷性をさらに付与するために、表面に保護層を設けてもよい。表面保護層としてはシリカの球状一次粒子が相互に結合した構造を有し、シリカの二次粒子からなる粉末が実質的に層中に含まれない、厚さ0.1~30 μ mのシリカゲル層を用いることが好ましい。

【0022】ベーマイトを含む多孔質層としては、50重量%以上がベーマイトであることが好ましい。さらに、80重量%以上がベーマイトである場合は、鮮やかな発色が得られるので特に好ましい。ベーマイトを含む多孔質層において、ベーマイト以外にバインダを含む場合は、多孔質層の強度が向上するので好ましい。ベーマイトおよびバインダ成分以外にも、多孔質層の特性を損なわない範囲で、シリカなどの無機顔料や各種の添加剤を含有することができる。

【0023】バインダとしては、一般にデンブアンやその変性物、ポリビニルアルコール(PVA)やその変性物、スチレンブタジエンゴム(SBR)ラテックス、アクリロニトリルブタジエンゴム(NBR)ラテックス、ヒドロキシセルロース、ポリビニルピロリドンなどの有機物を使用できる。これらのうち、PVAを採用すると擬ベーマイトの好ましい物性を実質的に阻害することなく、またインク受容層の機械的強度を十分にできるので特に好ましい。バインダの含有量は、ベーマイトの5~50重量%程度を採用するのが好ましい。バインダの含有量が5重量%未満の場合は多孔質層の強度が不十分となり、逆に50重量%を超えるとインクの吸収性を阻害するおそれがあるので好ましくない。バインダのより好ましい含有量は10~30重量%である。

【0024】ベーマイトを含有した多孔質層を基材上に設ける手段としては、ベーマイトゾルにバインダと溶媒を加えてゾル状塗工液にし、これを基材に塗布したあと乾燥する方法が好ましい。塗布方法は、例えば、ダイコーター、ロールコーター、エアナイフコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、バーコーター、コンマコ

ーターなどが採用できる。スラリーの溶媒としては、水系、非水系のいずれも採用できる。

【0025】

【実施例】

例1

容量2リットルのガラス製反応器(セバラブルフラスコ、攪拌羽根・温度計付き)に水900g(50モル)とイソプロパノール751g(12.5モル)を仕込み、マントルヒーターにより液温を75℃に加熱した。10 攪拌しながらアルミニウムイソプロポキシド204.25g(1モル)を添加し、液温を75~78℃に保持しながら120時間加水分解を行った。そのあとイソプロパノールを留去しながら95℃に昇温し、酢酸6g(0.1モル)を添加して48時間95~97℃に保持して解膠した。さらにこの液を400gになるまで濃縮し、白色のベーマイトゾルを得た。得られたゾル液の固形分は、15重量%であった。

【0026】このゾルにポリビニルアルコール(ケン化度99.8%、重合度4000)をベーマイト固形分に対して10重量%加え、厚さ100 μ mの白色ポリエチレンテレフタレートフィルム上にバーコーターを用いて塗布し、140℃で乾燥して記録媒体を得た。乾燥後の塗工層の厚さは30 μ mであった。この記録媒体の塗工層の細孔分布(細孔半径がそれぞれ1~30nm、10~30nm、30~100nmの細孔の容積)、配向度を表1に示す。

【0027】例2

加水分解の時間を120時間から24時間に代えた以外は、すべて例1と同様にして固形分は15重量%の白色のベーマイトゾルを得た。このゾルを用いて例1と同様に記録媒体を得た。この記録媒体の塗工層の細孔分布、配向度を表1に示す。

【0028】例3

容量2リットルのガラス製反応器(セバラブルフラスコ、攪拌羽根・温度計付き)に水900g(50モル)とイソプロパノール751g(12.5モル)を仕込み、マントルヒーターにより液温を75℃に加熱した。攪拌しながらアルミニウムイソプロポキシド204.25g(1モル)を添加し、液温を75~78℃に保持しながら96時間加水分解を行った。そのあとイソプロパノールを留去し、冷却、濾過、160℃で乾燥してベーマイトキセロゲルを得た。さらにこれを粉砕して平均粒径3 μ mの白色の粉末を得た。

【0029】この粉末をポリビニルアルコール(ケン化度99.8%、重合度4000)水溶液に固形分換算で粉末100重量部に対してポリビニルアルコール10重量部の比で加え、全体の固形分濃度15重量%の塗工液を調製した。この塗工液を厚さ100 μ mの白色ポリエチレンテレフタレートフィルム上にバーコーターを用いて塗布し、140℃で乾燥して記録媒体を得た。乾燥後

の塗工層の厚さは $29\mu\text{m}$ であった。この記録媒体の塗工層の細孔分布、配向度を表1に示す。

【0030】例4

例1と同じ固形分15重量%のペーマイトゾルに、ポリビニルアルコール（ケン化度96.5%、重合度2600）をペーマイト固形分に対して10重量%加え、坪量 $128\text{g}/\text{m}^2$ の上質紙上にバーコーターを用いて塗布し、 140°C で乾燥して記録媒体を得た。乾燥後の塗工層の厚さは $25\mu\text{m}$ であった。この記録媒体の塗工層の細孔分布、配向度を表1に示す。ここで細孔分布は、基

【0031】例5

例5と同じペーマイト粉末をポリビニルアルコール（ケン化度96.5%、重合度2600）水溶液に固形分換算で粉末100重量部に対してポリビニルアルコール12重量部の比で加え、全体の固形分濃度15重量%の塗工液を調製した。この塗工液を坪量 $128\text{g}/\text{m}^2$ の上質紙上にバーコーターを用いて塗布し、 140°C で乾燥して記録媒体を得た。乾燥後の塗工層の厚さは $25\mu\text{m}$ であった。この記録媒体の塗工層の細孔分布、配向度を表1に示す。細孔分布は例4と同様にして測定した。

【0032】

【表1】

例	細孔容積 (cc/g)			配向度
	1~30nm	10~30nm	30~100nm	
1	0.83	0.32	0.05	0.21
2	0.63	0.05	0.02	0.14
3	0.94	0.45	0.09	0.96
4	0.70	0.46	0.02	0.13
5	0.86	0.63	0.12	0.96

【0033】評価

例1~3の記録媒体について、セイコーエプソン株式会社製カラーインクジェットプリンタMJ-700V2Cを用いて、ブラック、および、グリーン（シアンとイエローの混合色）で $5\text{cm}\times 5\text{cm}$ のテストパターンを印字した。印字したシートのブラックパターンの反射色濃度をコニカ株式会社製サクラデンストメータPDA45で測定した。印字したシートのグリーンパターンから、ビーディングの程度を0~3の4段階（0：最良、3：最悪）で相対評価した。

【0034】

【表2】

例	色濃度	ビーディング
1	2.13	0
2	2.21	1
3	1.84	0
4	2.28	0
5	1.85	0

【0035】本発明の実施例である例1および例4では、色濃度が高く、かつ、ビーディングの生じない記録媒体が得られた。これに対し、比較のために挙げた例2では、色濃度については例1より良好であったが、ややビーディングが生じやすかった。また、比較のために挙げた例3および例5では、ビーディングは生じなかったが、色濃度がやや低かった。

【0036】

【発明の効果】本発明の記録媒体は、インクの吸収性が良好で、優れた発色を示し、かつ、インクを速やかに吸収することが可能である。このため、インクジェットプリンタの記録媒体として用いた場合にも、ビーディングなどの問題が発生しない。基材として透明なものを用いた場合には、透明性の良好な記録媒体となる。